

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭52—150395

⑪Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号  
B 01 J 23/22  
B 01 J 23/26  
B 01 J 23/34  
B 01 J 23/60  
B 01 J 23/76 //  
B 01 D 53/34  
C 01 B 21/02

⑫日本分類  
13(9) G 11  
13(7) A 11  
51 D 51  
14 D 12

庁内整理番号  
6703—4A  
7305—4A  
6414—32  
6579—41

⑬公開 昭和52年(1977)12月14日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭排気ガス浄化用触媒組成物

⑮特 願 昭51—68127  
⑯出 願 昭51(1976)6月9日  
⑰発 明 者 伊藤信衛  
西尾市下羽角町岩谷14番地 株  
式会社日本自動車部品総合研究  
所内  
同 内藤準一郎  
西尾市下羽角町岩谷14番地 株

式会社日本自動車部品総合研究  
所内

⑱発 明 者 太田実  
西尾市下羽角町岩谷14番地 株  
式会社日本自動車部品総合研究  
所内  
⑲出 願 人 株式会社日本自動車部品総合研  
究所  
西尾市下羽角町岩谷14番地

明 細 書

1 発明の名称

排気ガス浄化用触媒組成物

2 特許請求の範囲

一般式  $AB_2O_4$  で示される構造の金属酸化物よりなり、式中Aは4価のルテニウムと、4価のチタン若しくは4価のスズのいずれか一つとの2種の金属であり、式中Bは周期律表第2族元素および原子番号28～80までの第1遷移系元素のうちから選択した2価の金属であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、内燃機関の排気ガス浄化用触媒組成物に関するもので、一般式  $AB_2O_4$  で示されるスピネル型、もしくは  $B-xB_2O_4$  型構造を有し、特に酸化と還元が交互にくり返す燃焼系中のルテニウムの飛散を防止することを目的としたものである。

自動車の排気ガス規制が近年特に厳しくなり、CO、HCについては既に規制が実施され、対策車両が市販されている。しかしながら、NOxについて

は今後の規制の大きな問題で現在では各社通々の方式を検討している。その中でNOx還元触媒体を用い浄化する方法は古くから検討されており、特に機関の空燃比が濃い還元状態に於いて、NH<sub>3</sub>の副生もなく良好な触媒金属としてRu(ルテニウム)が周知である。従来、Ruをメタル状態、酸化物の状態(RuO<sub>2</sub>)で触媒担体上に担持し、機関の空燃比を理想空燃比より濃い状態に設定して使用してきた。

しかしながら、Ruはその性質上、酸化が進行すると以下の式により揮発性に富んだRuO<sub>4</sub>を形成することが知られている。



従って、本不具合を考慮に入れてRuを用いる場合は、前記したように機関の空燃比を濃い状態に保って使用しなければならず燃費上好ましくない。しかも通常の機関の場合、車両の加減速時に一時的に酸素分圧の高い希薄状態(酸化状態)が存在し、更に高速走行時にも一般的に希薄状態になる場合が多く、上記のRuの酸化が進行することは十

還元性を示すが、 $AB_2O_4$ の方が望ましいのは前述したように $AB_2O_4$ の方が $ABO_3$ に比べ複合酸化物の合成反応速度が遅いため、高温で極めて長時間還元雰囲気中に置かれることにより、本発明の複合酸化物の若干がRu金属にまで分解されても酸化雰囲気となった際もとの複合酸化物を速やかに合成するためである。以上の理由により本発明の触媒組成物はRuの飛散防止に多大の効果を発揮する。

以下本発明を具体的な実施例を用いてその効果を説明するが、本実施例は何等本発明を限定するものではない。

#### 実施例 1.

硫酸バリウム( $BaO_2$ )を900℃で空気中で焼成して得た $BaO$  20.6g(0.2モル)と塩化ルテニウム( $RuCl_3$ )を800℃で空気中で焼成して得た $RuO_2$  8.0g(0.04モル)と酸化チタン( $TiO_2$ )を8.2g(0.04モル)を乳鉢で良く混合し、1000℃の $H_2$ 雰囲気中で2hr焼成した。この試料をX線回折で調べた結果、 $BaO$ 、 $RuO_2$ 、 $BaRuO_4$ 、 $TiO_2$ 、 $BaTiO_3$ の存在を示すピークはなく、 $TiBa_2O_4$ と一致

する回折図を示した。また、ほぼスピネル型構造を有していた。この反応は次のように進行したと思われる。

$2BaO + 0.8RuO_2 + 0.4TiO_2 \rightarrow (Ru_{0.6}, Ti_{0.4})Ba_2O_4$   
 $Ru^{4+}$ のイオン半径は0.65Åであり $Ti^{4+}$ のイオン半径0.68Åと非常に近いので、上記試料の構造は $Ba_2TiO_4$ と全く同じ構造をとったと考えられる。なお、ケイ光X線で調べてみたところ、この試料はRuを十分含んでいることが確認された。 $BaO$ については硫酸塩の他に焼成後酸化物を取りうる他の塩についても同様の結果が得られた。 $Ru$ と $Ti$ の比率は $Ti$ が2割以上を占めた際 $Ba_2TiO_4$ と同等の回折図を示すことがわかった。

#### 実施例 2.

実施例1の $BaO$ の代わりに炭酸カルシウム( $CaCO_3$ )より得た $CaO$  11.2g(0.2モル)を $RuO_2$  2.7g(0.02モル)、 $TiO_2$  6.4g(0.08モル)と混合して実施例1と同様の処理をした結果、実施例1に近似したX線回折図が得られた。ケイ光X線よりRuの存在は確認されており、 $(Ru_{0.2}Ti_{0.8})Ca_2O_4$ が生成し

た事を示している。他の2価の金属としてBr、Mgについても同様にそれぞれRuが含まれているにもかかわらず $TiBr_2O_4$ 、 $TiMg_2O_4$ と類似したX線回折図が得られた。次に、RuとTiの相手金属を第1遷移系元素の中から選択して合成した結果を示す。

#### 実施例 3

$RuO_2$  5.3g(0.04モル)と $TiO_2$  4.8g(0.08モル)と酸化コバルト( $CoO$ ) 15g(0.2モル)を混合し、1000℃で $H_2$ 雰囲気中で焼成した結果、 $(Ti_{0.8}Ru_{0.4})Co_2O_4$ が得られた。この試料のX線回折図は $Co_2TiO_4$ と類似しているが、ケイ光X線よりRuを含んでいることが確認された。

#### 実施例 4

$RuO_2$  4g(0.05モル)と $TiO_2$  8.7g(0.05モル)と $ZnO$  16.3g(0.2モル)を加え、上記実施例3と同様に焼成し、 $(Ru_{0.5}Ti_{0.5})Zn_2O_4$ を得た。この際、 $MnO$ についても同様の結果が得られた。なお、実施例2.3において、TiをSnに変えて合成した結果Tiの場合と近似した結果が得られた。

#### 実施例 5

$RuO_2$  4g(0.05モル)と $SnO_2$  7.6g(0.05モル)と $BaO$  20.6g(0.2モル)を乳鉢で十分混合し、 $H_2$ 雰囲気中1000℃で焼成した結果、 $Ba_2SnO_4$ に極めて似たX線回折図を示す試料が得られた。ケイ光X線でRuの存在は確認しており、 $(Ru_{0.5}Sn_{0.5})Ba_2O_4$ が生成したと思われる。Mg、Ca、Brの場合も同様に $(Ru_xSn_y)Mg_2O_4$ 、 $(Ru_x, Sn_y)Ca_2O_4$ 、 $(Ru_x, Sn_y)Br_2O_4$ が合成できた( $x+y=1$ )。

なお、第1遷移系元素の場合も同様の操作で合成した結果、 $(Ru_x, Sn_y)Co_2O_4$ 、 $(Ru_x, Sn_y)Zn_2O_4$ などが得られた。

#### 比較例 1

比較例としてTiもしくはSnを含まない $ABO_3$ (ペロブスカイト)及び $AB_2O_4$ を合成した。 $ABO_3$ としては $BaRuO_3$ 、 $AB_2O_4$ としては $RuBa_2O_4$ を例として選んだ。

$BaRuO_3$ の合成： $BaO$ と $RuO_2$ のモル比を1:1で混合し1000℃×2hr $H_2$ 雰囲気中で焼成した。

RuBa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の合成: BaOとRuO<sub>2</sub>のモル比を2:1で混合し1000℃×2Hr真空雰囲気中で焼成した。

## 比較例2

添加物を添加していない塩化ルテニウムを仮焼して得たRuO<sub>2</sub>を比較例として用いた。

以上の実施例、比較例からのいくつかを下記条件下で酸化還元を繰り返し、Ruの飛散度合を調査した。

## (条件)

- 1) 温度 = 800℃±10℃
- 2) 雰囲気 = O<sub>2</sub>:8%-N<sub>2</sub>:Ba<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-(還元状態), O<sub>2</sub>:8%-N<sub>2</sub>:Ba<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-(酸化状態)
- 3) サイクル = 還元×10分、酸化×20分を1サイクルとして100Hr耐久を行なった。

Ruの飛散度合は100Hr後の重量から

$$\text{飛散率} = \frac{\text{初期Ru量} - \text{残存Ru量}}{\text{初期Ru量}} \times 100(\%) \text{として}$$

求めた。

当該スラリーに軸方向に多数の貫通穴を有するモノリス型担体を1分間浸漬し取り出しエアーで余剰のスラリーを吹きとばす。その後、当担体を120℃の乾燥器で12Hr乾燥し、更に800℃で2時間空気中で仮焼する。これによりRuを含んだRuBa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が担体上に担持され触媒体が完成する。なお、この時のRu金属としての担持量は約0.08%を示した。

## 比較例2

複合酸化物の形態をとらない従来のRu触媒体を作る。市販の塩化ルテニウムを600℃で空気中で仮焼することで得られたRuO<sub>2</sub>の粉末をボールミルで粉化する。本粉末5.7gを実施例8で使したアルミナゾル、硝酸アルミ、シリカゾル、γ-アルミナ、H<sub>2</sub>Oを混合したスラリー物1.7Kgに投入し攪拌する。このスラリーに上記構造のモノリス型担体を1分間浸漬し、取り出してエアーで余剰のスラリーを吹きとばす。その後、当担体を120℃の乾燥器で12Hr乾燥し、更に800℃×2Hr空気中で仮焼する。これによりRuO<sub>2</sub>が担持された触媒

## (結果)

実施例	Ru飛散率	形 質
1	1.5	(Ru <sub>0.8</sub> Ti <sub>0.4</sub> )Ba <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
2	4.0	(Ru <sub>0.8</sub> Ti <sub>0.8</sub> )O <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
3	5.0	(Ru <sub>0.4</sub> Ti <sub>0.8</sub> )O <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
4	4.0	(Ru <sub>0.8</sub> Ti <sub>0.8</sub> )Ba <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
5	2.0	(Ru <sub>0.8</sub> Sn <sub>0.8</sub> )Ba <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
比較例1	80.2	BaRu O <sub>3</sub>
	8.0	RuBa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
比較例2	98	RuO <sub>2</sub>

以上の合成粉末によるRuの飛散テスト結果は比較例1、2に比べて十分その効果を発揮していることが観察される。なお、本結果はモデルガスによるもので更に実使用に応じたテストを実施例1及び比較例2について実施した。

## 実施例6

実施例1で得られた粉末をボールミルで微細に粉化する。本粉末12gを市販のアルミナゾル、硝酸アルミ、シリカゾル、γ-アルミナ、H<sub>2</sub>Oを混合したスラリー物1.7Kgに投入し攪拌する。

体が完成する。なお、この時のRu量は約0.08wt%であった。以上の実施例6及び比較例8を下記条件下で耐久試験した。

## (条件)

- 1) エンジン = 2000cc-4サイクル
- 2) 回転数/負荷 = 2800rpm-200mmHg
- 3) 排気ガス組成 A/F (空燃比) : 18.6 16.0 のくりかえし
- 4) サイクル A/F : 18.6×10分  
A/F : 16.0×2分
- 5) 温度 = 触媒床温度 : 700℃
- 6) 耐久時間 = 100Hr

## (結果)

上記条件下で耐久試験したもののCOx浄化性能をA/F:14.0で測定した結果と、更に耐久試験後のRuの飛散量を調査した結果を下表に示す。

試 料	初期COx浄化率(%)	耐久試験後 COx浄化率(%)	Ru飛散率(%)
実施例8	88.0	84.0	2.0
比較例8	84.0	20.0	70.0

以上のように粉末でのテストと同様に本発明においては十分な効果が発揮されている。

以上のように本発明によれば、従来の触媒組成物に比べてRuの積存量が極めて少なく、従って窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の浄化性能の耐久性を向上させることができるという優れた効果を奏する。

特許出願人

株式会社 日本自動車部品総合研究所

代表者 北野 多喜雄